

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-66809

(P2001-66809A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	2 H 0 6 8
	3 1 2		3 1 2
	3 1 3		3 1 3

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願平11-242093

(22) 出願日 平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 菊地 憲裕

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 金丸 哲郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 稔平

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA21 BA12 BA13

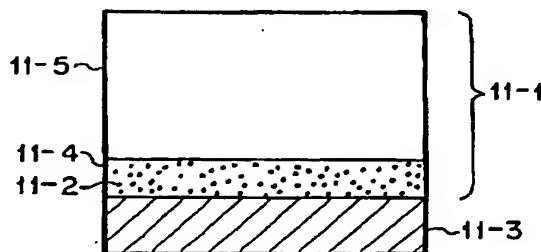
BA14 BA16 BA39 FA27 FB07

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 レーザーダイオードの発振波長のような長波長域で高感度を有し、電子写真プロセスにおいて安定した画像特性を示し、電位安定性に優れ、かつフォトメモリーや転写メモリー等のメモリー等が小さい電子写真感光体、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供する。

【解決手段】 電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物の少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として特定の構造を有する化合物、例えばスチリル系化合物、を含有する電子写真感光体。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、前記感光層が電荷発生物質としてガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として下記一般式(1)【化1】

【化1】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基または水素原子を示し、 R^3 および R^4 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は置換基を有してもよいアリール基を示し、 n は0または1〜2の整数を示す。)の置換基を少なくとも1つ有し、 R^1 と R^2 または R^3 と Ar^1 または Ar^2 と R^4 は直接または他の有機残基を介して環を形成してもよい。]で示される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記のガリウムフタロシアニン化合物がクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記一般式(2)の R^4 が置換基を有してもよいアリール基であることを特徴とする請求項1および2のいずれかに記載の電子写真感光体。

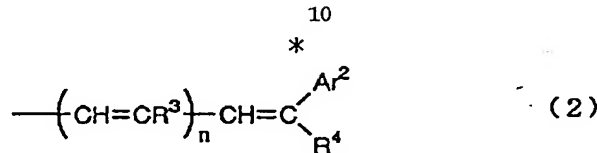
【請求項4】 前記一般式(1)で表される化合物において、式中の R^1 が置換基を有してもよいアリール基であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記一般式(2)の n が0であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記クロロガリウムフタロシアニン化合物が、Cu K α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、及び 28.2° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項2〜5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項7】 前記クロロガリウムフタロシアニン化合物が、Cu K α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有する結

*【式中、 Ar^1 は置換基を有してもよいアリール基を示し、 R^1 は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し、 R^2 は置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す；但し、 Ar^1 は、下記一般式(2)【化2】
【化2】



晶型であることを特徴とする請求項2〜5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu K α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.8° 及び 26.2° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項2〜5のいずれかに記載の電子写真感光体。

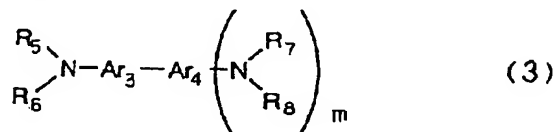
【請求項9】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu K α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項2〜5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項10】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu K α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項2〜5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項11】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu K α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項2〜5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項12】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、前記感光層が電荷発生物質としてガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として下記一般式(3)【化3】

【化3】



(式中、Ar、及びAr、はそれぞれ置換基を有してもよいアリーレン基を示し；R、R、及びR、は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し；R、は置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す；但し、nは0または1を示し；R、とR、またはR、とAr、またはAr、とR、またはAr、とAr、は直接または他の有機残基を介して環を形成してもよい。)で示される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項13】 前記ガリウムフタロシアニン化合物がクロログリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項12に記載の電子写真感光体。

【請求項14】 前記一般式(3)でn=0の場合、R、が置換基を有してもよいアリール基であることを特徴とする請求項12および13のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項15】 前記一般式(3)でn=1の場合、R、及びR、がそれぞれ置換基を有してもよいアリール基であることを特徴とする請求項12および13のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項16】 前記一般式(3)でn=0の場合、Ar、は置換基を有してもよいフェニレン基、Ar、は置換基を有してもよいフェニル基；n=1の場合、Ar、及びAr、がそれぞれ置換基を有してもよいフェニレン基であることを特徴とする請求項12～15のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項17】 前記クロログリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、及び 28.2° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項18】 前記クロログリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項19】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.8° 及び 26.2° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項20】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを

有する結晶型であることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項21】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項22】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶型であることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項23】 請求項1～22のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つの手段とを一体に支持し、電子写真装置に装着自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項24】 請求項1～22のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及びクリーニング手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体、及び前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは特定の樹脂を含有する表面層を有する電子写真感光体、及び前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法では、米国特許第2,297,691号明細書に示されるように、画像露光の間に受けた照射量に応じて電気抵抗が変化し且つ暗所では絶縁性の物質をコーティングした支持体よりなる光導電材料を用いる。この光導電材料を用いた電子写真感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光照射によって速やかに電荷を逸散せしめること、などが挙げられる。

【0003】従来より電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウムなどの無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられた。しかし、これらは前記(1)～(3)の条件を満足するが、熱安定性、耐湿性、耐久性、生産性などにおいて必ずしも満足しうるものではない。例えば、感光体としてのセレンは結晶化により劣化してしまう。また、硫化カドミウムでは耐湿性や耐久性、酸化亜鉛では平滑性、硬度や耐磨耗性に問題がある。更に無機感光体の多くは感光波長が限定されている。例えば、セレンで

の感光波長領域は青色領域であり、赤色領域にはほとんど感度を有しない。

【0004】そこで、感光性を長波長領域に広げるために種々の方法が考案されているが、感光波長域の選択には制約が多い。酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムを感光体として用いる場合にも、それ自体の感光波長域が狭く、種々の増感剤の添加が必要である。これらの無機感光体の持つ欠点を克服する目的で、近年、様々な有機光導電性化合物を主成分とする電子写真感光体の開発が盛んに行われている。

【0005】例えば、米国特許第3,837,851号明細書にはトリアリルピラゾリンを含有する電荷輸送層を有する感光体などが、米国特許第3,871,882号明細書にはベリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と3-プロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷輸送層とからなる感光体などが開示されている。

【0006】有機化合物を用いた電子写真感光体としては、電荷を発生する電荷発生物質とそれを輸送する電荷輸送物質とに分類した機能分離型電子写真感光体が可能であるが、このような機能分離型感光体は、電荷発生物質と電荷輸送物質の各々の材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作製できるという利点を有している。

【0007】電荷発生物質としてビスアゾ顔料またはトリスアゾ顔料を用いた感光体として特開昭59-33445号公報、特開昭56-46237号公報及び特開昭60-111249号公報などが公知である。

【0008】更に、有機光導電性化合物を用いた感光体は、その化合物によって電子写真感光体の感光波長を自由に選択することが可能である。例えば、アゾ系の有機顔料に関して言えば、特開昭61-272754号公報及び特開昭56-167759号公報に示された物質には可視光領域で高感度を示すものがあり、また、特開昭57-195767号公報及び特開昭61-228453号公報に示された物質には赤外領域にまで感度を有しているものもある。

【0009】これらの材料のうち赤外領域に感度を有する材料は近年進歩の著しいレーザービームプリンター（以下LBPと略す）やLEDプリンターなどに使用され、その需要は高くなっている。

【0010】アゾ顔料とは別に、従来より赤外領域に感度を有するものとして、特開昭50-38543号公報に示されるような銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物が注目されていた。特に近年赤外領域に高感度を有する材料として特開昭61-21705号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭64-17066号公報及び特開平3-128973号公報等に示されるオキシチタニウムフタロシアニン化合物などが注目を集めている。

【0011】更に、本発明の電子写真感光体に用いられ

るガリウムフタロシアニン化合物の場合、例えばクロロガリウムフタロシアニン化合物として、特開平1-221459号公報、特開平5-98181号公報、特開平5-194523号公報、特開平5-247361号公報、特開平6-73303号公報、特開平7-53891号公報及び特開平7-207171号公報等に、また、ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物として、特開平5-236007号公報、特開平5-279591号公報、特開平6-93203号公報、特開平6-279698号公報及び特開平7-53892号公報等に開示されている。

【0012】また、機能分離型感光体のもう一方の構成要素である電荷輸送物質に関して説明を加えると、例えば特公昭52-4188号公報等のピラゾリン化合物、特公昭55-42380号公報、特開昭54-150128号公報、特開昭57-101844号公報及び特開平7-152187号公報等のヒドラゾン化合物、特公昭58-32372号公報及び特開昭61-123955号公報等のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151955号公報及び特開昭58-198043号公報等のスチルベン化合物などが知られている。

【0013】これら電荷発生物質と電荷輸送物質の組み合わせの例として、特開平5-55860号公報に示されるオキシチタニウムフタロシアニンと特定の構造を有するヒドラゾン系化合物の組み合わせ、特開平5-249716号公報、特開平5-257310号公報、特開平6-75408号公報、特開平6-324502号公報、特開平7-84390号公報および特開平8-54744号公報等に示されるヒドロキシガリウムフタロシアニンまたはクロロガリウムフタロシアニンと特定の構造を有する電荷輸送化合物との組み合わせ等が報告されている。

【0014】このように特定の構造を有する電荷発生物質と特定の構造を有する電荷輸送物質を組み合わせることにより改善された特性を有する感光体も供給されているが、必ずしも赤外領域に高い感度を有するとは言えず、繰り返し使用時の電位安定性が悪かったり、帯電能が悪かったり、使用環境の変化による画像劣化が見られる。

【0015】また、前記のLBP等の用途のためにデジタル化に対応した反転現像系を採用する装置の場合、一次帯電と転写が逆極性であり、転写の有無により帯電性が異なる、いわゆる転写メモリーが生じ、画像上に濃度むらとして非常に現れやすくなっている。

【0016】また、高感度化された電子写真感光体においては、外部からのもれ光等により明部と暗部の帯電性が異なる、いわゆるフォトメモリーが発生し、これも画像上に濃度むらとして非常に現れやすくなっている。

【0017】以上のように、実際の使用上の問題となる点がいくつかあり、未だこれらの特性を高い次元で達成

した感光体が供給されているとは言い難く、問題点や要求の全てをより高いレベルで満足する電子写真感光体が検討されている。

【0018】ところで、一般的に電子写真感光体においてはある特定の電荷発生物質に対して非常に有効な電荷輸送物質が、他の電荷発生物質に対して同程度に有効であるとは限らず、逆に、ある特定の電荷輸送物質に非常に有効な電荷発生物質が他の電荷輸送物質に対して同程度有効であるとは限らない。すなわち電荷の受け渡しをするこれらの電荷発生物質と電荷輸送物質の間には必ずより好ましい組み合わせがある。

【0019】より好ましい組み合わせの電荷発生物質及び電荷輸送物質を用いれば、残留電位や繰り返し使用時の電位安定性等の点でよりすぐれた特性を有する電子写真感光体を得ることができる。

【0020】しかしながら、電荷発生物質と電荷輸送物質の相性についての一般的な法則は見出されておらず、ある特定の電荷発生物質に最適な電荷輸送物質をあらかじめ予想することは現状では非常に困難である。

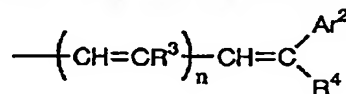
【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記電子写真感光体に要求される特性を十分満足した有機光伝導性化合物を供給することにより、従来の電子写真感光体の有する種々の欠点を解消することを課題としている。即ち、(1)長波長領域において十分な高感度を有する電子写真感光体を提供すること、(2)繰り返し使用時の電位が安定に維持されること、(3)温度や湿度の使用環境によらず安定した画像特性を示す電子写真感光体を提供すること、(4)反転現象系でも転写メモリーが生じにくい電子写真感光体を提供すること、(5)耐光性があり、フォトメモリーが生じにくい電子写真感光体を提供すること、等を課題としている。

【0022】また、本発明は前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することを課題としている。

【0023】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、種々の電荷発生物質と電荷輸送物質の組み合わせについて実験的検討を数多く重ねた結果、電荷発生物質としてガリウムフタロシアニン化合物を用い、電荷輸送物質とし



【0030】(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基または水素原子を示し； R^3 および R^4 は同一であっても異なってもよく； Ar^2 は置換基を有してもよいアリール基を示し； n は0または1～2の整数を示す。)の置換基を少

* 本発明の一般式(1)および一般式(3)の様な特定構造を有する電荷輸送化合物を組み合わせた場合に、赤外領域に高い感度と耐久性を有し、様々な環境においても安定した画像を供給する感光体が作製できることを見出し、本発明に到達したものである。

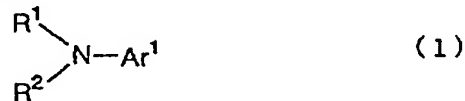
【0024】更に、ガリウムフタロシアニン化合物の中でもクロロガリウムフタロシアニン化合物またはヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物である場合が特に好ましい。

【0025】本発明のガリウムフタロシアニン化合物、その中でもクロロガリウムフタロシアニン化合物またはヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物と本発明の一般式(1)および一般式(3)の様な特定構造を有する電荷輸送化合物の組み合わせが好ましい理由は定かではないが、イオン化ポテンシャルの適合または電荷発生物質と電荷輸送物質とが混在する際の立体的重なりがよい等の理由で、電荷発生物質から電荷輸送物質への電荷の注入が良好に行われるため感度が良好で残留電位も小さく、繰り返し使用時の電位安定性にも優れ且つ諸メモリー等の特性も優れると推定される。

【0026】本発明は、導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、前記感光層が電荷発生物質としてガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として下記一般式(1) [化4]

【0027】

[化4]



【0028】[式中、 Ar^1 は置換基を有してもよいアリール基を示し； R^1 は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し； R^2 は置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す；但し、 Ar^1 は、下記一般式(2) [化5]

【0029】

[化5]

(2)

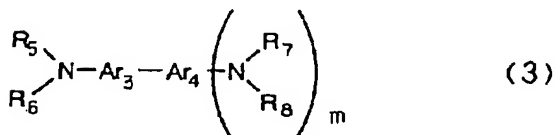
なくとも1つ有し； R^1 と R^2 または R^1 と Ar^1 または Ar^2 と R^4 は直接または他の有機残基を介して環を形成してもよい。]で表わされる化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0031】別の本発明は、導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、前記感光層が電荷

発生物質としてガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として下記一般式(3)【化6】

【0032】

【化6】



【0033】(式中、 Ar_3 、及び Ar_4 はそれぞれ置換基を有してもよいアリーレン基を示し； R_5 、 R_6 、及び R_7 は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し； R_8 は置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す；但し、 n は0または1を示し； R_5 と R_6 、または R_5 と Ar_3 、または Ar_3 と R_6 、または Ar_3 と Ar_4 、または Ar_4 と R_7 、または Ar_4 と R_8 は直接または他の有機残基を介して環を形成してもよい。)で表わされる化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0034】

【発明の実施の形態】以下に本発明について更に詳細に説明する。本発明の電子写真感光体は、感光層中に電荷発生物質としてガリウムフタロシアニン化合物を少なくとも1種含有し、好ましくはクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有する。その中でも以下に示すようないくつかの結晶型を有するものが本発明のより好ましい特性を発現する。

【0035】クロロガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、及び 28.2° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0036】クロロガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0037】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.8° 及び 26.2° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0038】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0039】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が

2° が 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0040】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、 $CuK\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0041】次に、本発明の電子写真感光体は電荷輸送物質としては前記一般式(1)で表される特定のステリル系化合物を含有する。その一般式(1)において R^1 が置換基を有してもよいアリール基である場合が好ましく、更には一般式(2)において R^1 が置換基を有してもよいアリール基である場合が好ましい。また更には、一般式(2)において n は0であることがより好ましい。

【0042】尚、上記一般式(1)および(2)で記載したアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピレニル等の芳香族炭化水素基、ビリジル、キノリル、チエニル、フリル、カルバゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル等の複素環基が挙げられる。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等の基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、フルフリル等の基が挙げられる。

【0043】また、これらの基が有してもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、ナフトキシ等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、フェニル、ナフチル等の芳香族炭化水素基、ビリジル、キノリル、チエニル、フリル等の複素環基、アセチル、ベンジル等のアシル基、ジメチルアミノなどのアルキルアミノ基、トリフルオロメチルなどのハロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、フェニルカルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられる。尚、 R^1 がアリール基で有る場合、 R^1 は上記の置換基の他に上記一般式(2)の置換基を有してもよい。

【0044】尚、 R^1 と R^2 または R^2 と Ar^1 または Ar^2 と R^1 は直接または他の $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 C_6H_5- 、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 等の有機残基を介して環を形成してもよい。

【0045】本発明における効果は上記の特定の電荷発生物質と特定の電荷輸送物質を組み合わせる時にだけ選択的に優れた効果を発現するものである。

【0046】次に、一般式(1)で表される化合物の具体例を以下の表1～表3に挙げる。ただし、これらの具体例に限定されるものではない。

【0047】

【表1】

No.	化合物例	No.	化合物例
1		1 1	
2		1 2	
3		1 3	
4		1 4	
5		1 5	
6		1 6	
7		1 7	
8		1 8	
9		1 9	
1 0		2 0	

No.	化合物例	No.	化合物例
2 1		3 1	
2 2		3 2	
2 3		3 3	
2 4		3 4	
2 5		3 5	
2 6		3 6	
2 7		3 7	
2 8		3 8	
2 9		3 9	
3 0		4 0	

【0049】

【表3】

No.	化合物例
4 1	
4 2	
4 3	
4 4	
4 5	
4 6	
4 7	
4 8	
4 9	
5 0	

【0050】次に、本発明の電子写真感光体は電荷輸送物質としては前記一般式(3)で表される特定の電荷輸送化合物を含有する。その一般式(3)においてAr₁及びAr₂が置換基を有してもよいフェニレン基である場合が好ましく、更には一般式(3)においてn=0の場合、R₁が置換基を有してもよいアリール基、n=1

の場合、R₁及びR₂が置換基を有してもよいアリール基であることがより好ましい。

【0051】尚、上記一般式(3)に記載したアリール基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン等の芳香族炭化水素、ビリジン、チオフェン、キノリン、フラン等の複素環から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。アリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピレニル等の芳香族炭化水素基、ビリジル、キノリル、チエニル、フリル、カルバゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル等の複素環基が挙げられる。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等の基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、フルフリル等の基が挙げられる。

【0052】また、これらの基が有してもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、ナフトキシ等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、フェニル、ナフチル等の芳香族炭化水素基、ビリジル、キノリル、チエニル、フリル等の複素環基、アセチル、ベンジル等のアシル基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等のアルキルアミノ基、トリフルオロメチル等のハロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、フェニルカルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

【0053】尚、R₁とR₂、またはR₁とAr₁、またはAr₁とR₂、またはAr₁とAr₂は直接または他の-CR₁₀、R₁₀-、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-O-、-S-、-NR₁₁-等の有機残基を介して環を形成してもよい。尚、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は水素原子、またはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基等を示す。

【0054】本発明における効果は上記の特定の電荷発生物質と特定の電荷輸送物質を組み合わせ用いた時にだけ選択的に優れた効果を発現するものである。

【0055】次に、一般式(3)で表される化合物の具体例を以下の表4~表10に挙げる。ただし、これらの具体例に限定されるものではない。

【0056】


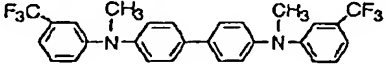
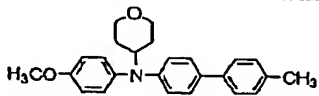
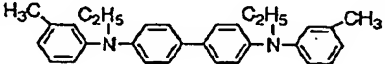
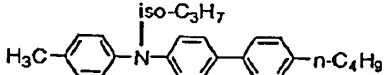
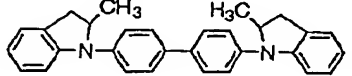
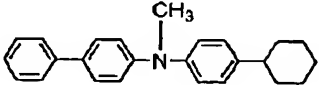
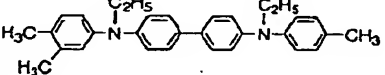
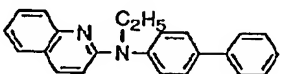
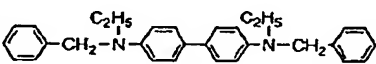
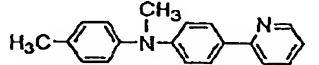
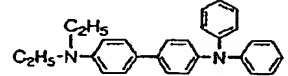
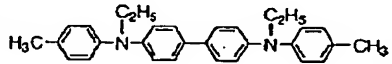
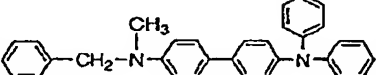
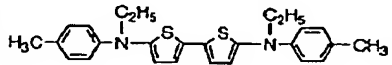
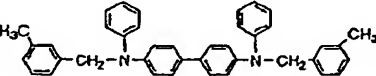
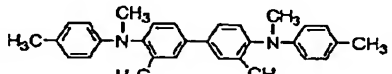
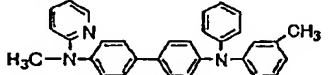
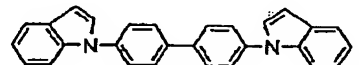
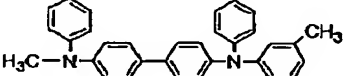
【表4】

No.	化合物例	No.	化合物例
51		61	
52		62	
53		63	
54		64	
55		65	
56		66	
57		67	
58		68	
59		69	
60		70	

【0057】

【表5】

No.	化合物例	No.	化合物例
71		81	
72		82	
73		83	
74		84	
75		85	
76		86	
77		87	
78		88	
79		89	
80		90	

No.	化合物例	No.	化合物例
91		101	
92		102	
93		103	
94		104	
95		105	
96		106	
97		107	
98		108	
99		109	
100		110	

No.	化合物例	No.	化合物例
111		121	
112		122	
113		123	
114		124	
115		125	
116		126	
117		127	
118		128	
119		129	
120		130	

No.	化合物例	No.	化合物例
131		141	
132		142	
133		143	
134		144	
135		145	
136		146	
137		147	
138		148	
139		149	
140		150	

No.	化合物例	No.	化合物例
151		161	
152		162	
153		163	
154		164	
155		165	
156		166	
157		167	
158		168	
159		169	
160		170	

[0062]

【表10】

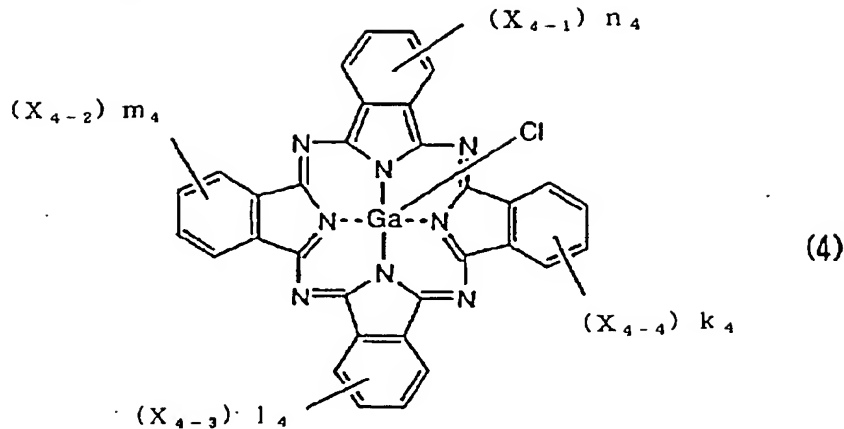
No.	化合物例	No.	化合物例
171		181	
172		182	
173		183	
174		184	
175		185	
176		186	
177			
178			
179			
180			

【0063】本発明に用いられるガリウムフタロシアニン化合物の中で特に好ましいクロロガリウムフタロシアニン化合物の構造を以下の一般式(4)〔化7〕に、またヒドロキシガリウムフタロシアニンの構造を以下の一

般式(5)〔化8〕に示す。

【0064】

〔化7〕

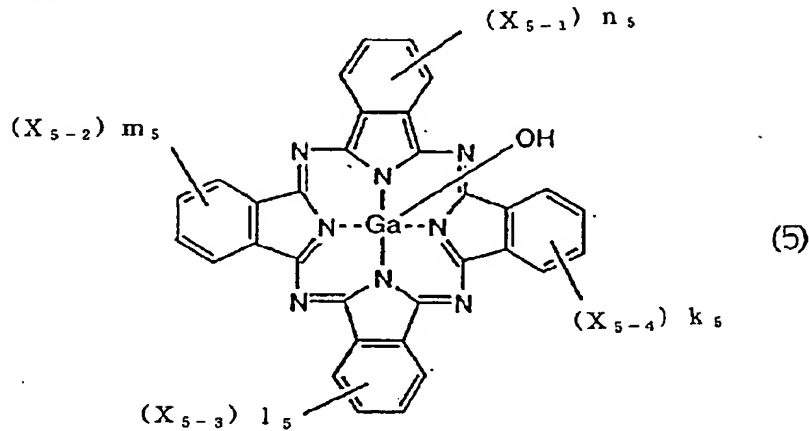


【0065】ただし、 X_{4-1} 、 X_{4-2} 、 X_{4-3} 、及び X_{4-4} はClまたはBrを表し、 n_4 、 m_4 、 l_4 、及び k_4 は0~4の整数である。

*【0066】

【化8】

*



【0067】同様に、 X_{5-1} 、 X_{5-2} 、 X_{5-3} 、及び X_{5-4} はClまたはBrを表し、 n_5 、 m_5 、 l_5 、及び k_5 は0~4の整数である。

【0068】次に、本発明で用いられる電荷発生物質と電荷輸送物質の製造例を以下に示す。ただし、本発明はこれらの製造例に限定されるものではない。以下、単位の「部」は重量部を示す。

【0069】

【製造例1】 クロロガリウムフタロシアニンの製造
 ーフタロニトリル72.6g、三塩化ガリウム25g、 α -クロロナフタレン375mlを窒素雰囲気下200℃で4時間反応させた。反応後、析出した生成物を130℃まで冷却してろ過した。得られた生成物をN,N-ジメチルホルムアミドを用いて130℃で1時間分散洗浄し、ろ過した。メタノールでろ過器で洗浄した後、減圧下で乾燥してクロロガリウムフタロシアニンを39.8g得た(収率:45%)。得られたクロロガリウムフタロシアニンの元素分析の結果を以下に示す。この結晶の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1

に、粉末X線回折図を図2に示す。

【0070】

元素分析

	計算値	実測値
C	62.22%	61.88%
H	2.61%	2.57%
N	18.14%	18.04%
Cl	5.74%	6.30%

40 【製造例2】 クロロガリウムフタロシアニンの製造
 次に、製造例1において得られたクロロガリウムフタロシアニン30部を10mmφのメノウボール100部と20mmφのメノウボール200部と共にボールミルで24時間乾式ミリング処理を行った。次に、このミリング処理後の結晶7部とベンジルアルコール280部を1mmφのガラスビーズ420部と共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で20時間行った。この分散液から顔料を濾別し、メタノールで洗浄して減圧下で乾燥することにより、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、

5°及び28.2°に強いピークを有する結晶型のクロロガリウムフタロシアニンを得た。この結晶の粉末X線回折図を図3に示す。

【0071】

〔製造例3〕 クロロガリウムフタロシアニンの製造
製造例2と同様に乾式ミリングを施したクロロガリウムフタロシアニンの結晶7部とメタノール280部を1mmφのガラスビーズ420部と共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で20時間行った。この分散液から顔料を濾別して減圧下で乾燥することにより、CuKαのX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が8.7°~9.2°、17.5°、24.0°、27.4°及び28.7°に強いピークを有する結晶型のクロロガリウムフタロシアニンを得た。この結晶の粉末X線回折図を図4に示す。

【0072】〔製造例4〕 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造

製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン35gを0℃に冷却した濃硫酸1050gに徐々に加えて溶解させ、0℃下で30分攪拌した。次いで氷水5250g中に攪拌しながらゆっくり滴下して再沈させた。再沈後ろ過し、得られた粉末をイオン交換水2500g中で分散洗浄し、再びろ過した。さらに、得られた粉末を2%アンモニア水2500g中で分散洗浄して、さらにイオン交換水で十分洗浄して得られた固体を減圧下で乾燥した。低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンを33.9g得た(収率:97%)。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンの元素分析の結果を以下に示す。この結晶の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図5に、粉末X線回折図を図6に示す。

【0073】

	元素分析	
	計算値	実測値
C	64.14%	63.51%
H	2.86%	2.34%
N	18.70%	18.22%
Cl	—	0.62%

〔製造例5〕 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造

次に、製造例4において得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン7部とN,N-ジメチルホルムアミド210部を1mmφのガラスビーズ300部と共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で5時間行った。この分散液から顔料を濾別し、メタノールで洗浄して減圧下で乾燥することにより、CuKαのX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が7.4°及び28.2°に強いピークを有する結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニンを得た。この結晶の粉末X線回折図を図7に示す。

【0074】〔製造例6〕 ヒドロキシガリウムフタロ

シアニンの製造

次に、製造例4において得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン7部とメタノール210部を1mmφのガラスビーズ300部と共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で5時間行った。この分散液から顔料を濾別して減圧下で乾燥することにより、CuKαのX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が7.5°、16.3°、24.9°及び26.4°に強いピークを有する結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニンを得た。この結晶の粉末X線回折図を図8に示す。

【0075】〔製造例7〕 ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造

次に、製造例4において得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン7部とクロロホルム210部を1mmφのガラスビーズ300部と共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で5時間行った。この分散液から顔料を濾別して減圧下で乾燥することにより、CuKαのX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が6.9°、13.3°、16.5°及び26.7°に強いピークを有する結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニンを得た。この結晶の粉末X線回折図を図9に示す。

【0076】本発明のクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物は以上のようにして製造することができるが、これらの製造例に限定されるものではない。

【0077】本発明の電子写真感光体の代表的な層構成としては以下のような形態が挙げられる。模式図を図10及び図11に示す。図10は感光層10-1が電荷発生物質10-2と電荷輸送物質(不図示)を同時に含有している。なお、10-3は導電性支持体である。

【0078】図11は感光層11-1が電荷発生層11-4と電荷輸送層11-5から成る積層構造をとっており、電荷発生層11-4が電荷発生物質11-2を含有し、電荷輸送層11-5が電荷輸送物質(不図示)を含有している。なお、図11の電荷発生層11-4と電荷輸送層11-5の積層関係は逆であってもよい。11-3は導電性支持体である。

【0079】本発明の電子写真感光体において、電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの電荷発生物質を含有し、かつ、発生した電荷キャリアーの飛程を短くするために5μm以下の膜厚の薄膜層、好ましくは0.01~1μmの膜厚の薄膜層とすることが望ましい。

【0080】電荷発生層は、電荷発生物質を適当なバインダーに分散させ、これを導電性支持体上に塗工することによって形成することができる。

【0081】塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては、広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択

できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート（ビスフェノールと芳香族ジカルボン酸の重縮合体）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。電荷発生層中の含量は、樹脂の80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。

【0082】これらの樹脂を溶解する溶剤は、樹脂の種類によって異なり、また電荷輸送層や下引き層を溶解しない種類から選択することが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等を用いることができる。

【0083】塗工方法としては浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、コーティング法等の方法が採用できる。乾燥は、室温における乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は30~200℃の温度範囲で5分~2時間の範囲で静止下または送風下で行う。

【0084】電荷輸送層は、電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取りと共に、これらの電荷キャリアを表面まで輸送する機能を有している。この際、電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されていてもよく、また、その下に積層されていてもよい。

【0085】電荷輸送層は、一般式(1)および一般式(3)で示される特定の構造を有する化合物を適当なバインダーと共に溶解し、これを塗布して形成できる。

【0086】バインダー樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリサルホン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴム等の絶縁性樹脂あるいはポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。電荷輸送層は電荷キャ

リヤを輸送できる限界があるので必要以上に膜厚を厚くすることはできないが、3~50μm、好ましくは8~30μmである。塗工によって電荷輸送層を形成する際には、前述の適当な塗工方法を採用できる。

【0087】電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる電子写真感光体は、導電性支持体上に設けられる。

【0088】導電性支持体としては支持体自体が導電性を有するもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金等の金属や合金が用いられ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ合金等で真空蒸着法によって塗膜形成した層を有するプラスチック、導電性粒子（例えばカーボンブラック、銀粒子等）を適当なバインダーと共にプラスチックや前記金属支持体の上に被覆した導電性支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した導電性支持体や導電性ポリマーを有するプラスチック等が用いられる。

【0089】導電性支持体と感光層との中間に、バリヤー機能と接着機能を有する層を設けることができる。下引き層はカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等）、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウム等によって形成できる。下引き層の膜厚は0.1~5μm、好ましくは0.5~3μmである。

【0090】また、本発明の電子写真感光体には必要に応じて表面保護層を設けてもよい。

【0091】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版、ファクシミリなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0092】図12に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。

【0093】図12において、1はドラム状の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周囲に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）からの露光4を受ける。こうして感光体1の周囲に静電潜像が順次形成されていく。

【0094】形成された静電画像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期取り出しされて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。

【0095】像転写を受けた転写材7は、感光体面から

分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0096】像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光10により除電処理された後、繰返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0097】本発明においては、前記した電子写真感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくともひとつを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール12等の案内手段を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。

*20

実施例に用いた電荷発生物質の番号と結晶型

顔料番号	クロロガリウムフタロシアニン及び ヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型 (CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$)
P-1	製造例2で得られた 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、及び 28.2° に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶
P-2	製造例3で得られた $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶
P-3	製造例4で得られた 6.8° 及び 26.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶
P-4	製造例5で得られた 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶
P-5	製造例6で得られた 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶
P-6	製造例7で得られた 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶

【0102】

【表12】

*【0098】また、露光光3は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、又は、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0099】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及びレーザー製版等電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0100】

【実施例】次に、本発明の電荷発生物質と電荷輸送物質の組み合わせについて、実際に行った実施例と比較例に基づいて説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例と比較例で用いた電荷発生物質を以下の表11及び表12に示す。

【0101】

【表11】

比較例に用いた電荷発生物質の番号と種類

顔料番号	フタロシアニン化合物の種類と結晶型
Q-1	τ 型無金属フタロシアニン
Q-2	ε 型銅フタロシアニン
Q-3	β 型オキシチタニウムフタロシアニン
Q-4	CuK α のX線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 9.6° と 27.2° にピークを持つオキシチタニウムフタロシアニン

【0103】[実施例1] アルミ基板上に $0.42\mu\text{m}$ の塩化ビニル-無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体よりなる下引き層を形成した。次に、表11に示される顔料番号P-4の結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物4部とポリビニルブチラール樹脂(ブチラール化度65モル%、数平均分子量35000)2部をシクロヘキサノン80部に添加し、ガラスビーズとともにサンドミルで4時間分散し、これに80部の酢酸エチルを加え希釈し、これを下引き層上に乾燥後の膜厚が $0.24\mu\text{m}$ になるようにマイヤーバーで塗布し電荷発生層を形成した。

【0104】次に、電荷輸送物質として例示化合物No. 14を4.5部とビスフェノールZ型ポリカーボネート(粘度平均分子量20000)5部をモノクロロベンゼン38gに溶解し、この液を電荷発生層上に乾燥後の膜厚が $23\mu\text{m}$ となるようにマイヤーバーで塗布し、乾燥して電荷輸送層を形成し、実施感光体No. 1を作製した。

【0105】この感光体をレーザービームプリンター(Laser Jet 4000: ヒューレットパッカード製)の改造機のシリンダーに貼り付けて常温常湿下(23°C 、 $55\%\text{RH}$)(N/N)で、初期暗部電位(V_d)が $-700(\text{V})$ になるように帯電設定をし、これに波長 $780(\text{nm})$ のレーザー光を照射して $-700(\text{V})$ の電位を $-200(\text{V})$ まで下げるのに必要な光量($E_{\Delta 1}$)を測定し感度とした。さらに、 $20(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$ の光量を照射した場合の電位を残留電位(V_r)として初期特性を測定した。尚、その他の条件は、転写電流: $+5.5\mu\text{A}$ 、プロセススピード: $96\text{mm}/\text{sec}$ で行った。

【0106】その後環境を高温高湿下(32°C 、 $85\%\text{RH}$)(H/H)に変え、 V_1 の常温常湿下からの変動量(ΔV_1)を測定した。

【0107】次に新たに上記と同様の方法で作製した実施感光体No. 1を、上記と同様の改造機のシリンダーに貼り付けて常温低湿下(23°C 、 $10\%\text{RH}$)(N/L)で連続2000枚の通紙耐久を行って、初期と耐久直後の暗部電位と明部電位の変動量を ΔV_d^1 と ΔV_1^1 を測定した。

【0108】また更に以下のようにして転写メモリーおよびフォトメモリーの測定を行った。

【0109】転写メモリーの測定は、新たに上記と同様の方法で作製した電子写真感光体を、上記と同様の改造機のシリンダーに貼り付けてN/Nで、転写電流OFF時の一次帯電電位を V_d^2 、転写電流ON時の一次帯電電位を V_d^1 として、 $|V_d^2 - V_d^1|$ を測定した。

【0110】更に、白色光に対するフォトメモリーの測定として、新たに上記と同様の方法で作製した電子写真感光体を上記と同様の改造機のシリンダーに貼り付けてN/Nで、初期暗部電位(V_d)/初期明部電位(V_1)が $-700(\text{V})/-200(\text{V})$ になるように帯電および像露光量を設定し、次に、この電子写真感光体に暗部と明部が出来るようにマスキングし、蛍光灯下で 3000lux 、20分間光照射した後、5分間放置し、同様に電位を測定し暗部電位の初期との変化量の絶対値(ΔV_d^1)をフォトメモリーとして測定した。上記の結果を以下の表13に示す。

【0111】[実施例2]～[実施例30]

電荷発生物質として実施例1の顔料または/および電荷輸送物質を以下の表13～表14に示されるように変えたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し同様な評価を行った。それらの結果を表13～表14に示す。

【0112】

【表13】

実施例

実施例 No.	電荷発生 物質No.	電荷輸送 物質No.	初期特性		環境変動 $\Delta V_I (-v)$	N/L 2000 枚耐久			転写メモリー $ V_{d2} - V_{d1} (v)$	フォトメモリー $\Delta V_{d1} (v)$
			$E_{\Delta 500}$ ($\mu J/cm^2$)	$V_T (-v)$		$\Delta V_{d1} (+v)$	$\Delta V_{d1} (-v)$	$\Delta V_{d1} (+v)$		
1	P-4	14	0.25	8	4	2	0	0	0	5
2	↑	12	0.28	15	10	10	8	10	10	10
3	↑	9	0.26	10	5	0	5	5	5	0
4	↑	10	0.29	16	4	10	10	10	10	10
5	↑	2	0.3	16	15	18	15	15	15	15
6	↑	33	0.28	16	10	12	10	10	5	8
7	↑	25	0.26	10	5	5	0	0	0	3
8	P-1	47	0.33	14	12	13	10	10	5	5
9	↑	48	0.3	7	5	5	2	0	0	0
10	↑	14	0.3	8	5	5	4	0	0	0
11	↑	13	0.34	18	10	10	12	5	5	5
12	↑	31	0.37	20	15	18	15	10	10	10
13	P-2	9	0.44	10	0	5	0	0	0	4
14	↑	10	0.48	15	5	10	5	10	10	10
15	↑	6	0.5	18	15	16	10	15	15	15

【0113】

【表14】

実施例(続き)

実施例 No	電荷発生 物質No	電荷輸送 物質No	初期特性		環境変動 ΔV_1 (-v)	N/L2000 枚耐久		転写メモリー $ V_{d2}-V_{d1} $ (v)	フォトメモリー ΔV_{d1} (v)
			$E_{\Delta 500}$ ($\mu J/cm^2$)	V_r (-v)		ΔV_{d1} (+v)	ΔV_{11} (+v)		
16	P-3	47	0.48	10	15	10	5	5	5
17	↑	48	0.42	5	5	5	2	0	0
18	↑	32	0.48	12	10	12	8	7	10
19	↑	33	0.44	8	10	6	0	0	3
20	↑	50	0.43	5	5	5	2	2	0
21	P-5	27	0.37	10	8	10	13	10	10
22	↑	28	0.32	5	0	2	5	0	5
23	↑	5	0.42	15	15	18	18	15	15
24	↑	23	0.36	12	10	10	10	10	5
25	↑	24	0.31	4	5	4	2	2	0
26	P-6	27	0.39	18	10	16	10	10	10
27	↑	28	0.35	10	4	10	5	0	2
28	↑	33	0.35	10	6	10	4	0	0
29	↑	32	0.38	15	11	20	15	5	12
30	↑	47	0.39	15	12	15	10	8	10

【0114】【比較例1～30】電荷発生物質として実施例1の顔料または／および電荷輸送材料を以下の表15～表16に示されるように変えたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し同様な評価を行

った。それらの結果を表15～表16に示す。

【0115】

【表15】

比較例

比較例 No	電荷発生 物質No	電荷輸送 物質No	初期特性		環境変動 $\Delta V_1 (-v)$	N/L 2000 枚耐久		転写メモリー $ V_{d1} - V_{d3} (v)$	フォトメモリー $\Delta V_{d4} (v)$
			$E_{\Delta 500}$ ($\mu J/cm^2$)	$V_r (-v)$		$\Delta V_{d1} (-v)$	$\Delta V_1^1 (-v)$		
1	Q-1	14	2.8	45	35	20	25	30	25
2	↑	13	3.1	60	45	30	35	50	30
3	↑	9	2.5	45	40	20	30	30	20
4	↑	10	3.2	65	55	35	40	30	20
5	Q-2	47	1.9	35	45	25	30	45	40
6	↑	48	1.6	25	40	20	25	30	30
7	↑	32	1.8	35	50	35	45	40	45
8	↑	33	1.6	30	35	20	25	25	30
9	Q-3	27	1.1	25	25	25	35	30	35
10	↑	28	0.8	20	20	20	30	20	30
11	↑	23	1.1	25	30	30	45	30	35
12	↑	24	0.9	20	25	20	20	25	25
13	Q-4	14	0.6	30	35	30	20	20	35
14	↑	13	0.8	35	40	40	25	25	45
15	↑	6	1	40	45	50	35	30	60

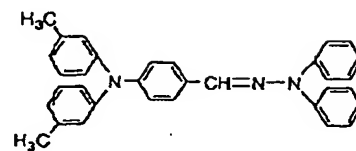
比較例 (続き)

比較例 No.	電荷発生 物質No.	電荷輸送 物質No.	初期特性		環境変動 ΔV_1 (-v)	N/L 2000 枚耐久		転写メモリー $ V_{d1}^2 - V_{d1}^1 $ (v)	フォトメモリー ΔV_{d1}^1 (v)
			E_{A100} ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	V_1 (-v)		ΔV_{d1}^1 (-v)	ΔV_1^1 (-v)		
16	P-4	H-9	0.32	20	35	30	40	40	30
17	↑	H-10	0.35	25	40	20	30	20	60
18	↑	H-11	0.31	25	45	35	25	60	45
19	↑	H-12	0.35	25	30	40	30	30	35
20	↑	H-13	0.35	30	45	45	20	25	25
21	↑	H-14	0.32	20	50	50	25	40	60
22	P-1	H-13	0.41	25	40	35	40	25	40
23	↑	H-14	0.4	25	35	60	35	40	45
24	↑	H-10	0.39	30	45	25	30	25	35
25	↑	H-11	0.42	25	50	30	40	30	50
26	↑	H-15	0.39	25	45	35	55	50	60
27	↑	H-16	0.4	25	50	35	40	35	50
28	P-5	H-15	0.45	30	35	45	60	45	70
29	↑	H-16	0.43	25	60	40	50	30	70
30	↑	H-10	0.44	30	40	40	45	20	30

【0117】尚、比較電荷輸送材料の構造は下記の (H-9) [化9] ~ (H-16) [化16] に示した化合物を用いた。

【0118】
[化9]

(H-9)



【0119】
[化10]

(H-10)

* [0121]

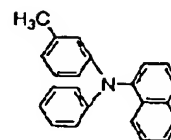
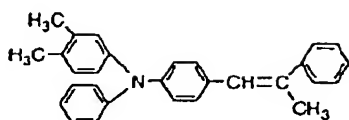
[化12]

(H-12)

[0120]

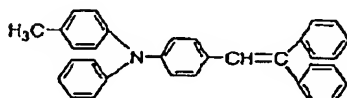
[化11]

(H-11)



10 [0122]

[化13]

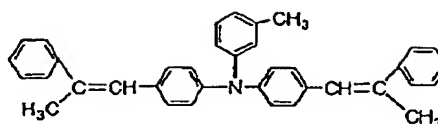


(H-13)

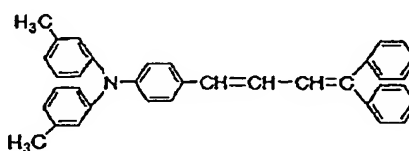
*

[0123]

(H-14)



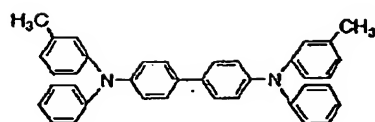
※ ※ [化14]



[0124]

[化15]

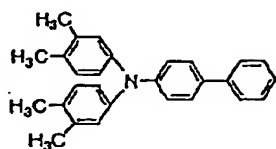
(H-15)



[0125]

[化16]

(H-16)



【0126】以上の表13～表16の結果より明らかなように、本発明が指し示す電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアン化合物と電荷輸送物質として一般式(1)で示される特定の構造を有するスチリル系化合物を組み

合わせた電子写真感光体は、高感度、低残留電位であり、各種環境での電位変動も極めて小さく、安定した特性を有している。更に、転写メモリーやフォトメモリー等も極めて小さく優れた特性を発現することが明らかである。

【0127】[実施例31] 厚さ50μmのアルミニウムシート基体上に実施例1と同様の下引き層をバーコートにより形成し、さらにこの上に実施例1と同様の電荷輸送層を18μmの厚さで形成した。

【0128】次にビスフェノールZ型ポリカーボネート6部をシクロヘキサノン6部に溶解し、この溶液に表11に示す顔料番号P-4のヒドロキシガリウムフタロシアン4.0部を混合し、サンドミルにて10時間分散を行った後、ビスフェノールZ型ポリカーボネート5部と実施例1で使用了電荷輸送物質9.5部を溶解し、更にテトラヒドロフラン40部、ジクロロメタン40部を加えて希釈して分散塗料を得た。この塗料をスプレー塗布法にて電荷輸送層上に塗布して乾燥して6μmの膜厚の電荷発生物質を形成し電子写真感光体(実施感光体No. 31)を作製した。

【0129】[実施例32] 電荷発生物質として実施例31の顔料番号P-4の代わりに、表11に示される顔

料番号P-1の結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンを用いたこと以外は実施例31と同様にして電子写真感光体（実施感光体No. 32）を作製した。

【0130】【比較例31】電荷発生物質として実施例31の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比較顔料番号Q-1（ τ 型無金属フタロシアニン）を用いたこと以外は実施例31と同様にして電子写真感光体（比較感光体No. 31）を作製した。

【0131】【比較例32】電荷発生物質として実施例31の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比較顔料番号Q-2（ ϵ 型銅フタロシアニン）を用いたこと以外は実施例31と同様にして電子写真感光体（比較感光体No. 32）を作製した。

【0132】【比較例33】電荷発生物質として実施例31の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比較顔料番号Q-3（ β 型オキシチタニウムフタロシアニン）を用いたこと以外は実施例31と同様にして電子写真感光体（比較感光体No. 33）を作製した。 *

試料	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
実施感光体No. 31	0.42
実施感光体No. 32	0.51
比較感光体No. 31	5.89
比較感光体No. 32	4.54
比較感光体No. 33	2.58
比較感光体No. 34	2.05

【0137】【実施例33】アルミ基板上に、N-メトキシメチル化6ナイロン樹脂（重量平均分子量45000）4.2部とアルコール可溶性共重合ナイロン樹脂（重量平均分子量50000）8.8部をメタノール90部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し乾燥後の膜厚が0.6 μm の下引き層を設けた。

【0138】電荷発生物質として表11に示す顔料番号P-4ヒドロキシガリウムフタロシアニン12部、ポリビニルブチラル樹脂（ブチラル化率65%、重量平均分子量45000）10部とシクロヘキサノン200部をボールミル分散機で24時間分散を行った。この分散液を先に作製した下引き層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥後の膜厚が0.22 μm の電荷発生層を作製した。

【0139】次に、前記例示化合物No. 75を5.0部とNo. 78を4.5部とをポリアリレート樹脂（重量平均分子量50000）10部をモノクロロベンゼン70部に溶解し、先に作製した電荷発生層の上にブレード

*【0133】【比較例34】電荷発生物質として実施例31の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比較顔料番号Q-4（CuK α のX回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.6° と 27.2° にピークを持つオキシチタニウムフタロシアニン）を用いたこと以外は実施例31と同様にして電子写真感光体（実施感光体No. 34）を作製した。

【0134】こうして得られた実施例31及び32と比較例31～34の電子写真感光体を静電試験装置（EPA-8100：川口電機製）を用いて評価した。

【0135】評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が+700（V）となるように設定し、次にモノクロメータにより分光した802 nmの単色光により露光して表面電位が+200（V）まで下がるときの光量を測定して感度とした。この結果を表17に示す。

【0136】

【表17】

ドコーティング法により塗布し乾燥後の膜厚が18 μm の電荷輸送層を作製した。

【0140】このようにして作製した感光体に-5 kVのコロナ放電を行った。このときの表面電位（初期電位V0）を測定した。更にこの感光体を1秒間暗所で放置した時の表面電位を測定した。感度は暗減衰した後の電位（V1）を1/5に減衰するのに要する露光量（ $E_{1/5}$ ； $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）を測定することによって評価した。この際、光源としてインジウム／ガリウム／アルミニウム／リンの四元系半導体レーザー（出力：5 mW；共振波長680 nm）を用いた。これらの結果は以下のとおりであった。

【0141】

V0：-700（V） V1：-695（V）

$E_{1/5}$ ：0.32（ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター（キヤノン（株）製LBP-SX）に前記感光体を取り

付けて、実際の画像形成テストを行った。条件は以下のとおりである。

【0142】一次帯電の表面電位：-700 (V)

像露光の表面電位：-150 (V)

転写電位：+700ボルト

現像極性：負極性

プロセススピード：50 (mm/sec)

現像条件 (現像バイアス)：-450 (V)

像露光スキャン方式：イメージスキャン

一次帯電前露光：50 (lux/sec) の赤色全面露光

画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行ったが、文字、画像ともに良好なプリントが得られた。

【0143】更に、連続5000枚の画出しを行ったところ初期から5000枚まで安定したプリントが得られた。

【0144】[実施例34] アルミ基板上に0.42 μ mの塩化ビニル-無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体よりなる下引き層を形成した。次に、表11に示される顔料番号P-4の結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアン化合物5部とポリビニルブチラル樹脂(ブチラル化度68モル%、数平均分子量30000)2部をシクロヘキサノン80部に添加し、ガラスビーズとともにサンドミルで10時間分散し、これに80部の酢酸エチルを加え希釈し、これを下引き層上に乾燥後の膜厚が0.2 μ mになるようにマイヤーバーで塗布し電荷発生層を形成した。次に、電荷輸送物質として例示化合物No. 51を4.5部とビスフェノールZ型ポリカーボネート(粘度平均分子量20000)5部をモノクロロベンゼン38gに溶解し、この液を電荷発生層上に乾燥後の膜厚が20 μ mとなるようにマイヤーバーで塗布し、乾燥して電荷輸送層を形成し、実施感光体No. 34を作製した。

【0145】この感光体をレーザービームプリンター(Laser Jet 4000: ヒューレットパッカー製)の改造機のシリンダーに貼り付けて常温常湿下(23℃、55%RH)(N/N)で、初期暗部電位(V_d)が-700 (V)になるように帯電設定をし、これに波長780 (nm)のレーザー光を照射して-700 (V)の電位を-200 (V)まで下げるのに必要

な光量(E_{Δ,00})を測定し感度とした。さらに、20 (μ J/cm²)の光量を照射した場合の電位を残留電位(V_r)として初期特性を測定した。尚、その他の条件は、転写電流：+5.5 μ A、プロセススピード：96mm/secで行った。

【0146】その後環境を高温高湿下(32℃、85%RH)(H/H)に変え、V₁の常温常湿下からの変動量(ΔV₁)を測定した。

【0147】次に新たに上記と同様の方法で作製した実施感光体No. 34を、上記と同様の改造機のシリンダーに貼り付けて常温低湿下(23℃、10%RH)(N/L)で連続2000枚の通紙耐久を行って、初期と耐久直後の暗部電位と明部電位の変動量(ΔV_d¹とΔV_l¹)を測定した。

【0148】また更に以下のようにして転写メモリーおよびフォトメモリーの測定を行った。

【0149】転写メモリーの測定は、新たに上記と同様の方法で作製した電子写真感光体を、上記と同様の改造機のシリンダーに貼り付けてN/Nで、転写電流OFF時の一次帯電電位をV_d¹、転写電流ON時の一次帯電電位をV_d²として、|V_d²-V_d¹|を測定した。

【0150】更に、白色光に対するフォトメモリーの測定として、新たに上記と同様の方法で作製した電子写真感光体を上記と同様の改造機のシリンダーに貼り付けてN/Nで、初期暗部電位(V_d)／初期明部電位(V_l)が-700 (V)／-200 (V)になるように帯電および像露光光量を設定し、次に、この電子写真感光体に暗部と明部が出来るようにマスキングし、蛍光灯下で3000 lux、20分間光照射した後、5分間放置し、同様に電位を測定し暗部電位の初期との変化量の絶対値(ΔV_d¹)をフォトメモリーとして測定した。上記の結果を以下の表18に示す。

【0151】[実施例35]～[実施例67]

電荷発生物質として実施例34の顔料または／および電荷輸送物質を以下の表18～表19に示されるように変えたこと以外は、実施例34と同様にして電子写真感光体を作製し同様な評価を行った。それらの結果を表18～表19に示す。

【0152】

【表18】

実施例

実施例 No	電荷発生 物質No	電荷輸送 物質No	初期特性		環境変動 $\Delta V_1 (-v)$	N/L2000 枚耐久		転写メモリー $ V_d^2 - V_d^1 (v)$	フォトメモリー $\Delta V_d^1 (v)$
			E_{ASD} ($\mu J/cm^2$)	$V_r (-v)$		$\Delta V_d^1 (+v)$	$\Delta V_1^1 (+v)$		
35	P-4	51	0.27	11	4	2	6	6	5
36	↑	60	0.30	15	17	15	15	18	16
37	↑	70	0.25	5	5	0	5	5	0
38	↑	82	0.26	8	0	7	0	5	5
39	↑	90	0.26	7	5	5	0	0	6
40	↑	102	0.28	8	8	12	10	10	12
41	↑	105	0.31	16	15	18	17	16	17
42	↑	110	0.25	5	8	5	5	0	5
43	↑	150	0.26	5	6	0	5	0	5
44	P-1	60	0.37	20	17	18	18	15	18
45	↑	70	0.30	7	5	5	2	0	0
46	↑	142	0.30	8	5	5	4	0	0
47	↑	176	0.31	5	5	8	5	5	5
48	↑	132	0.33	16	13	13	14	10	10
49	P-2	97	0.47	10	5	10	3	10	8
50	↑	98	0.50	18	15	15	16	18	15
51	↑	110	0.44	5	0	5	2	5	0

実施例 (続き)

実施例 No	電荷発生 物質No	電荷輸送 物質No	初期特性		環境変動 $\Delta V_I (-v)$	N/L 2000 枚耐久		転写メモリー $ V_d^2 - V_d^1 (v)$	フォトメモリー $\Delta V_d^1 (v)$
			$E_{\Delta 500}$ ($\mu J/cm^2$)	$V_I (-v)$		$\Delta V_d^1 (+v)$	$\Delta V_I^1 (+v)$		
52	P-3	72	0.42	3	0	5	5	5	4
53	↑	73	0.45	10	10	12	10	11	0
54	↑	82	0.42	0	0	5	5	5	10
55	↑	171	0.47	15	15	16	15	18	15
56	P-5	51	0.37	10	8	10	10	11	10
57	↑	60	0.41	15	15	18	16	15	15
58	↑	70	0.32	3	5	0	18	4	0
59	↑	82	0.33	4	5	5	10	5	5
60	↑	132	0.41	18	18	15	18	15	15
61	↑	144	0.33	3	0	6	5	5	5
62	P-6	142	0.34	5	0	5	0	3	0
63	↑	176	0.35	8	2	5	3	0	2
64	↑	132	0.38	10	11	10	12	10	10
65	↑	51	0.38	11	11	10	11	13	12
66	↑	70	0.35	5	0	5	0	3	0
67	↑	135	0.39	10	12	10	12	15	15
68	↑	146	0.35	5	0	5	0	3	0

【0154】【比較例35】～【比較例68】

電荷発生物質として実施例34の顔料または／および電荷輸送材料を以下の表20～表21に示されるように変えたこと以外は、実施例34と同様にして電子写真感光

体を作製し同様な評価を行った。それらの結果を表20～表21に示す。

【0155】

【表20】

比較例

比較例 No.	電荷発生 物質No.	電荷輸送 物質No.	初期特性		環境変動 $\Delta V_I (-v)$	N/L2000 枚耐久		転写メモリー $ V_d^2 - V_d^1 (v)$	フォトメモリー $\Delta V_d^1 (v)$
			E_{ASD} ($\mu J/cm^2$)	$V_r (-v)$		$\Delta V_d^1 (-v)$	$\Delta V_I^1 (-v)$		
35	Q-1	51	2.8	45	45	20	25	30	25
36	↑	60	3.1	60	40	30	30	45	25
37	↑	70	2.5	45	45	25	25	30	25
38	↑	110	2.6	40	55	35	40	35	30
39	Q-2	142	1.6	35	45	30	35	45	35
40	↑	176	1.6	30	50	20	25	35	30
41	↑	132	1.8	35	50	30	40	35	45
42	↑	90	1.6	30	35	20	25	25	35
43	Q-3	72	0.9	20	30	25	35	35	35
44	↑	73	1.0	20	25	25	25	30	40
45	↑	82	0.9	25	30	30	45	30	30
46	↑	171	1.1	25	25	30	20	30	25
47	Q-4	135	0.8	30	35	30	20	20	30
48	↑	146	0.6	25	35	40	30	30	45
49	↑	142	0.8	35	45	45	35	30	60
50	P-4	H-17	0.32	25	30	30	35	40	30
51	↑	H-18	0.32	25	40	20	40	20	60

比較例(続き)

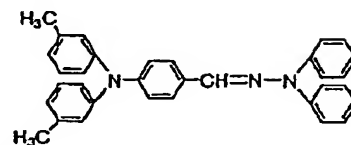
比較例 No.	電荷発生 物質No.	電荷輸送 物質No.	初期特性		環境変動 $\Delta V_I (-v)$	N/L 2000 枚耐久		転写メモリー $ V_{d^2} - V_{d^3} (v)$	フォトメモリー $\Delta V_{d^4} (v)$
			$E_{\Delta 500}$ ($\mu J/cm^2$)	$V_I (-v)$		$\Delta V_{d^1} (-v)$	$\Delta V_{I^1} (-v)$		
52	P-4	H-19	0.31	25	45	30	25	60	45
53	↑	H-20	0.35	25	30	40	30	25	35
54	↑	H-21	0.35	30	45	45	20	30	25
55	↑	H-22	0.32	25	35	40	25	35	35
56	↑	H-23	0.33	30	35	35	25	30	30
57	↑	H-24	0.32	25	50	50	25	35	55
58	P-1	H-18	0.41	25	35	35	35	35	35
59	↑	H-19	0.42	30	35	55	40	30	45
60	↑	H-20	0.39	30	40	25	30	25	35
61	↑	H-22	0.39	25	50	30	40	40	45
62	↑	H-23	0.39	25	45	35	55	50	60
63	↑	H-24	0.40	25	45	35	35	40	50
64	P-6	H-22	0.45	30	35	45	60	45	65
65	↑	H-23	0.42	25	35	30	30	25	45
66	↑	H-24	0.43	25	55	40	45	35	70
67	↑	H-17	0.42	30	35	55	35	35	25
68	↑	H-18	0.44	30	40	40	45	20	30

【0157】尚、比較電荷輸送材料の構造は下記の(H-17)【化17】～(H-24)【化24】に示した化合物を用いた。

【0158】

【化17】

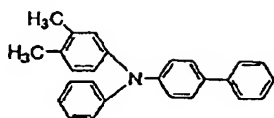
(H-17)



【0159】

【化18】

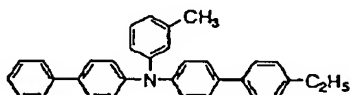
(H-18)



【0160】

【化19】

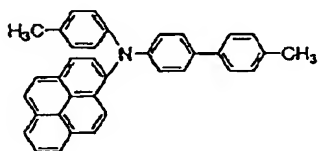
(H-19)



【0161】

【化20】

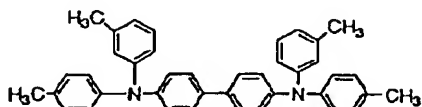
(H-20)



【0162】

【化21】

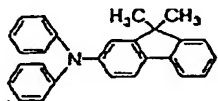
(H-21)



【0163】

【化22】

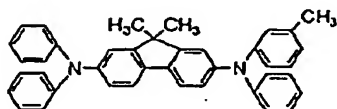
(H-22)



【0164】

【化23】

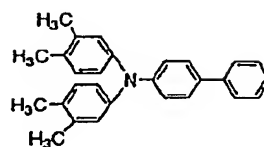
(H-23)



【0165】

【化24】

(H-24)



【0166】以上の表18～表21の結果より明らかなように、本発明が指し示す電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物と電荷輸送物質として一般式(3)で示される特定の構造を有する電化輸送化合物を組み合わせた電子写真感光体は、高感度、低残留電位であり、各種環境での電位変動も極めて小さく、安定した特性を有している。更に、転写メモリーやフォトメモリー等も極めて小さく優れた特性を発現することが明らかである。

【0167】【実施例68】厚さ50μmのアルミニウムシート基体上に実施例34と同様の下引き層をバークコートにより形成し、さらにこの上に実施例34と同様の電荷輸送層を18μmの厚さで形成した。

【0168】次にビスフェノールZ型ポリカーボネート6部をシクロヘキサノン66部に溶解し、この溶液に表11に示す顔料番号P-4のヒドロキシガリウムフタロシアニン4.0部を混合し、サンドミルにて20時間分散を行った後、ビスフェノールZ型ポリカーボネート5部と実施例34で使用した電荷輸送物質9部を溶解し、更にテトラヒドロフラン40部、ジクロロメタン40部を加えて希釈して分散塗料を得た。

【0169】この塗料をスプレー塗布法にて電荷輸送層上に塗布して乾燥して5μmの膜厚の電荷発生物質を形成し電子写真感光体(実施感光体No. 68)を作製した。

【0170】【実施例69】電荷発生物質として実施例68の顔料番号P-4の代わりに、表11に示される顔料番号P-1の結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンをを用いたこと以外は実施例68と同様にして電子写真感光体(実施感光体No. 69)を作製した。

【0171】【比較例69】電荷発生物質として実施例68の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比較顔料番号Q-1(π型無金属フタロシアニン)を用いたこと以外は実施例68と同様にして電子写真感光体(比較感光体No. 69)を作製した。

【0172】【比較例70】電荷発生物質として実施例68の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比較顔料番号Q-2(ε型銅フタロシアニン)を用いたこと以外は実施例68と同様にして電子写真感光体(比較感光体No. 70)を作製した。

【0173】【比較例71】電荷発生物質として実施例68の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比

較顔料番号Q-3(β型オキシチタニウムフタロシアニン)を用いたこと以外は実施例68と同様にして電子写真感光体(比較感光体No. 71)を作製した。

【0174】[比較例72]電荷発生物質として実施例68の顔料番号P-4の代わりに、表12に示される比較顔料番号Q-4(CuKαのX回折におけるブラック角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.6° と 27.2° にピークを持つオキシチタニウムフタロシアニン)を用いたこと以外は実施例68と同様にして電子写真感光体(比較感光体No. 72)を作製した。

*10 表22

試料	感度($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
実施感光体No. 68	0.43
実施感光体No. 69	0.50
比較感光体No. 69	5.91
比較感光体No. 70	4.60
比較感光体No. 71	2.49
比較感光体No. 72	2.15

【0178】[実施例70]アルミ基板上に、N-メトキシメチル化6ナイロン樹脂(重量平均分子量45000)4.2部とアルコール可溶性共重合ナイロン樹脂(重量平均分子量50000)8.8部をメタノール90部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し乾燥後の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ の下引き層を設けた。

【0179】電荷発生物質として表11に示す顔料番号P-4ヒドロキシガリウムフタロシアニン12部、ポリビニルブチラール樹脂(ブチラール化率65%、重量平均分子量45000)10部とシクロヘキサノン200部をボールミル分散機で14時間分散させた。この分散液を先に作製した下引き層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥後の膜厚が $0.25\mu\text{m}$ の電荷発生層を作製した。

【0180】次に、前記例示化合物No. 104を5.0部とNo. 107を5.0部とをポリアリレート樹脂(重量平均分子量50000)10部をモノクロロベンゼン70部に溶解し、先に作製した電荷発生層の上にブレードコーティング法により塗布し乾燥後の膜厚が $15\mu\text{m}$ の電荷輸送層を作製した。

【0181】このようにして作製した感光体に -5kV のコロナ放電を行った。このときの表面電位(初期電位 V_0)を測定した。更にこの感光体を1秒間暗所で放置した時の表面電位を測定した。感度は暗減衰した後の電位(V_1)を $1/5$ に減衰するのに要する露光量($E_{1/5}$: $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)を測定することによって評価し

*【0175】こうして得られた実施例68及び69と比較例69~72の電子写真感光体を静電試験装置(EP A-8100:川口電機製)を用いて評価した。

【0176】評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が $+700(\text{V})$ となるように設定し、次にモノクロメータにより分光した 802nm の単色光により露光して表面電位が $+200(\text{V})$ まで下がるときの光量を測定して感度とした。この結果を表22に示す。

【0177】

た。この際、光源としてインジウム/ガリウム/アルミニウム/リンの四元系半導体レーザー(出力:5mW; 発振波長 680nm)を用いた。これらの結果は以下のとおりであった。

【0182】

30 $V_0: -700(\text{V})$ $V_1: -695(\text{V})$
 $E_{1/5}: 0.30(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現象方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター(キヤノン(株)製LBP-SX)に上記感光体を取り付けて、実際の画像形成テストを行った。条件は以下のとおりである。

【0183】一次帯電の表面電位: $-700(\text{V})$
 像露光の表面電位: $-150(\text{V})$

転写電位: $+700$ ボルト

40 現像極性: 負極性

プロセススピード: $50(\text{mm}/\text{sec})$

現像条件(現像バイアス): $-450(\text{V})$

像露光スキャン方式: イメージスキャン

一次帯電前露光: $50(\text{lux}/\text{sec})$ の赤色全面露光

画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行ったが、文字、画像ともに良好なプリントが得られた。

【0184】更に、連続5000枚の画出しを行ったところ初期から5000枚まで安定したプリントが得られ

た。

【0185】

【発明の効果】本発明のように、電荷発生物質としてガリウムフタロシアニン化合物、特に好ましくはクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物と、電荷輸送物質として特定の構造を有する化合物を組み合わせて用いることにより、レーザーダイオードの発振波長のような長波長領域で高い感度を有し、繰り返し使用や環境の変動によらず、安定して優れた電位特性を示し、カブリ等の画像欠陥のない良好な画質を与え、更に転写メモリーやフォトメモリーの極めて小さい電子写真感光体、及びそれを用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図（KBr錠剤法）

【図2】製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図

【図3】製造例2で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、及び 28.2° に強いピークを有する結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図

【図4】製造例3で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有する結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図

【図5】製造例4で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図（KBr錠剤法）

【図6】製造例4で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.8° 及び 26.2° ＊

＊に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図

【図7】製造例5で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図

【図8】製造例6で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図

【図9】製造例7で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図

【図10】本発明の電子写真感光体の層構成の模式的断面図

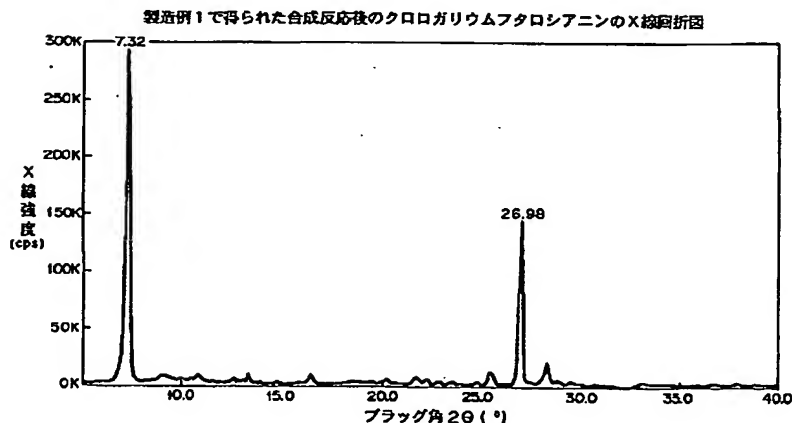
【図11】本発明の電子写真感光体の層構成の模式的断面図

【図12】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図

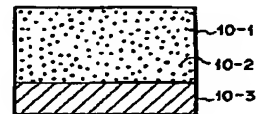
【符号の説明】

- | | |
|----|------------|
| 1 | 感光体 |
| 2 | 軸 |
| 3 | 一次帯電手段 |
| 4 | 露光光 |
| 5 | 現像手段 |
| 6 | 転写手段 |
| 7 | 転写材 |
| 8 | 像定着手段 |
| 9 | クリーニング手段 |
| 10 | 前露光光 |
| 11 | プロセスカートリッジ |

【図2】



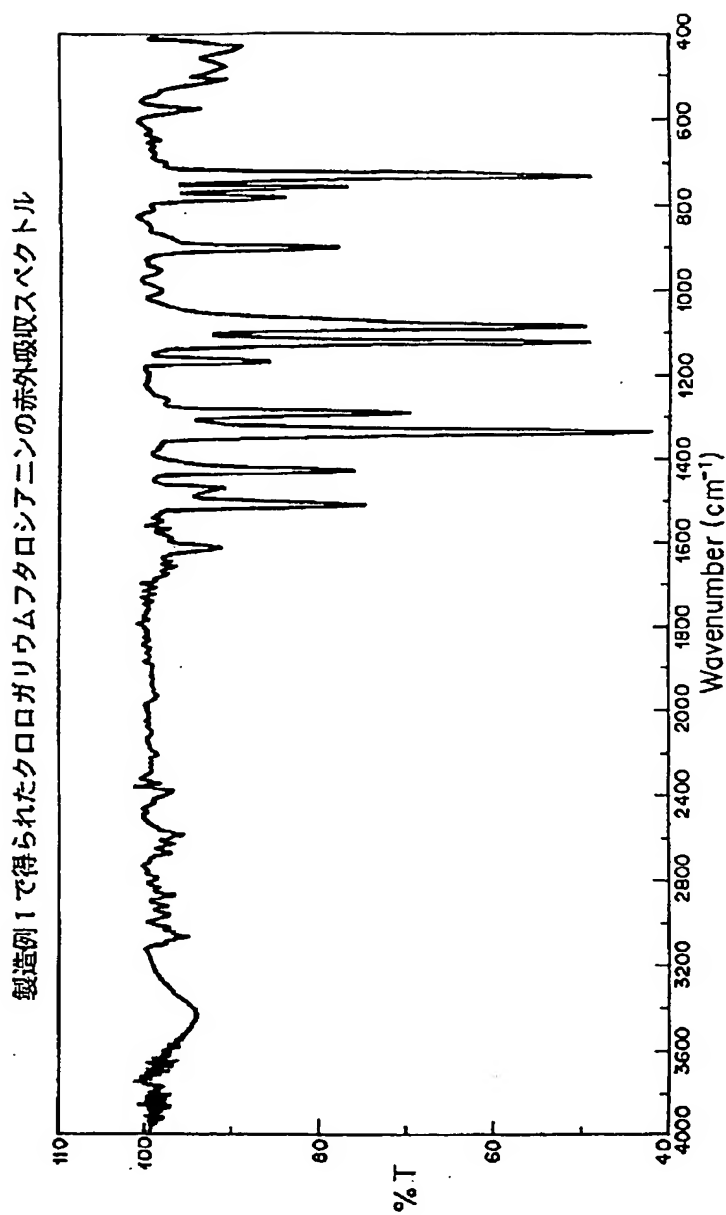
【図10】



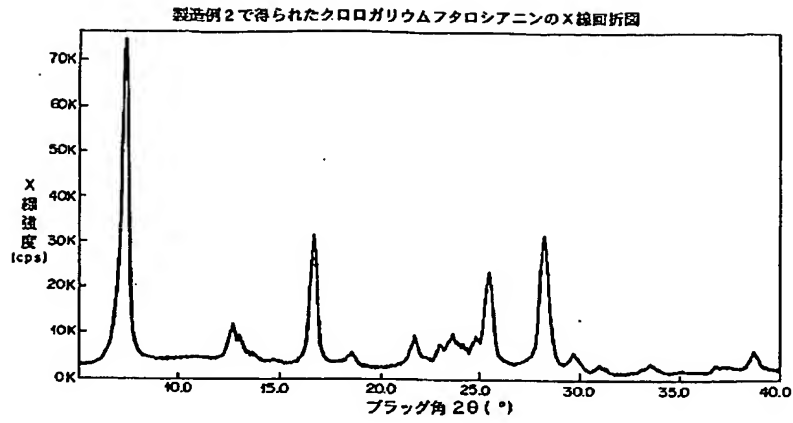
【図11】



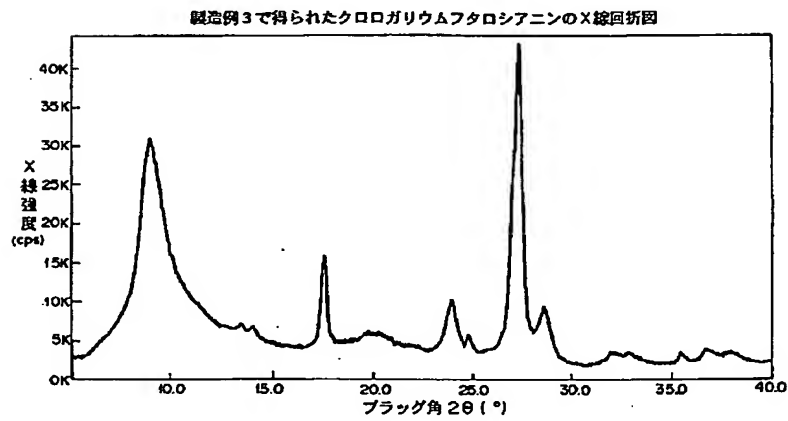
【図1】



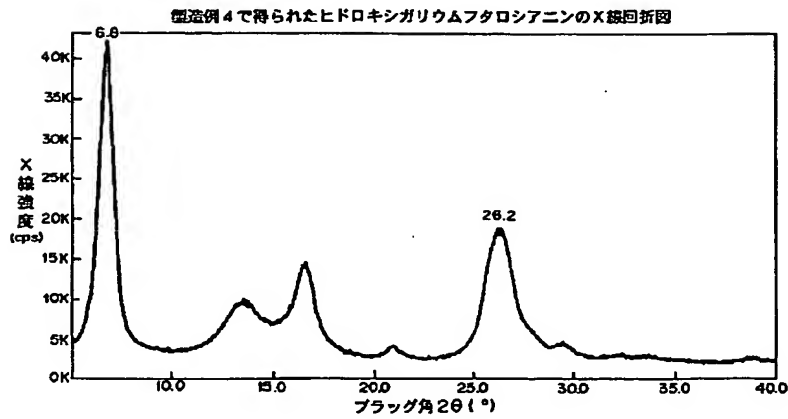
【図3】



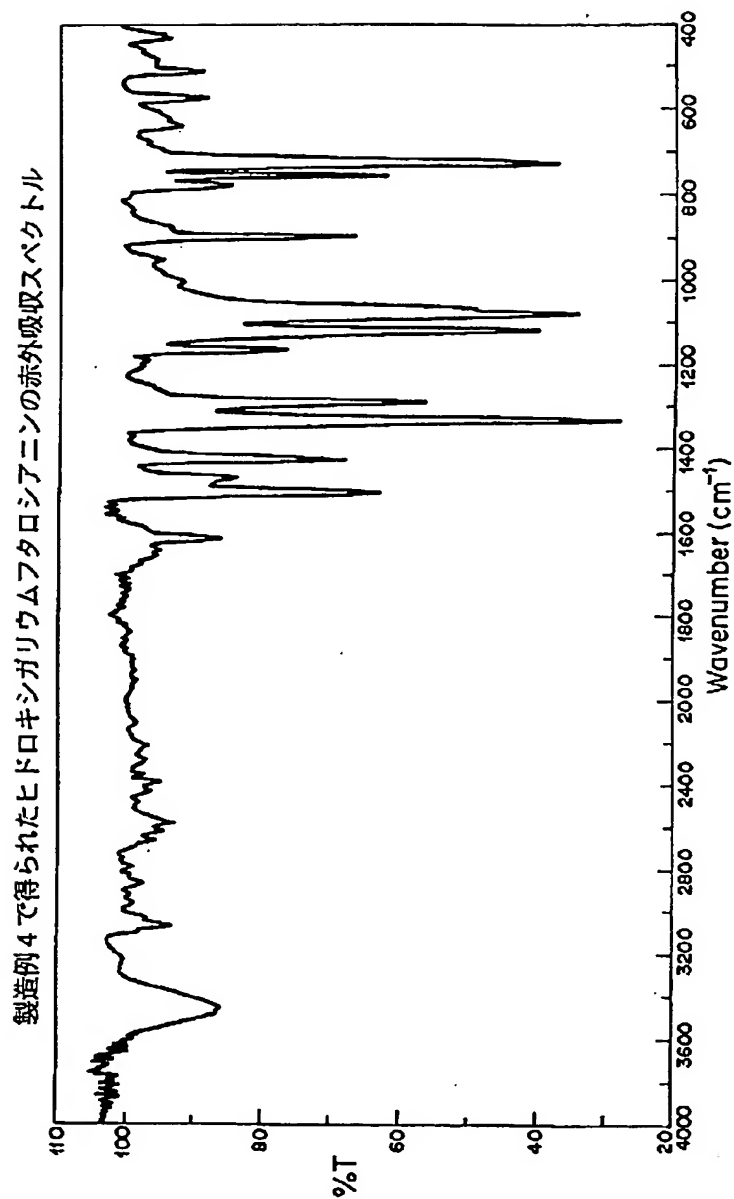
【図4】



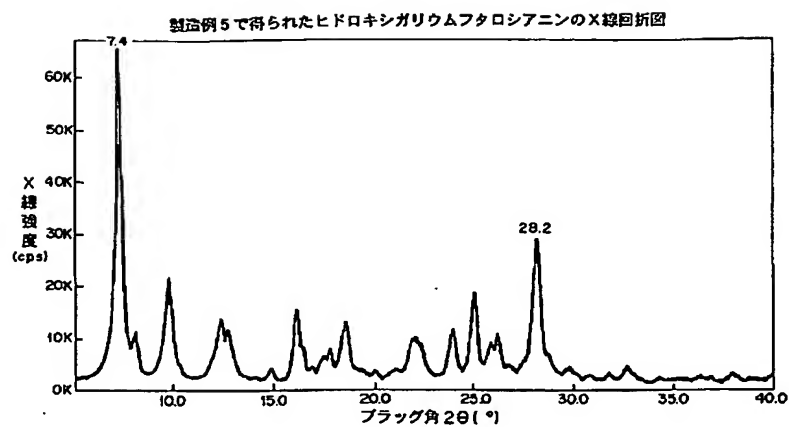
【図6】



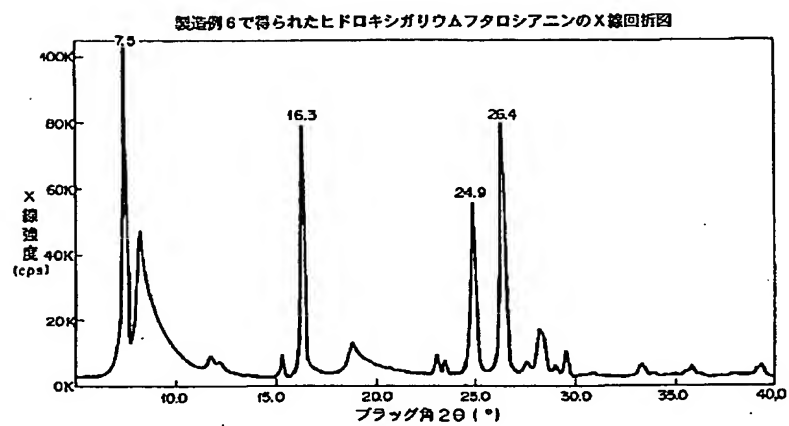
【図5】



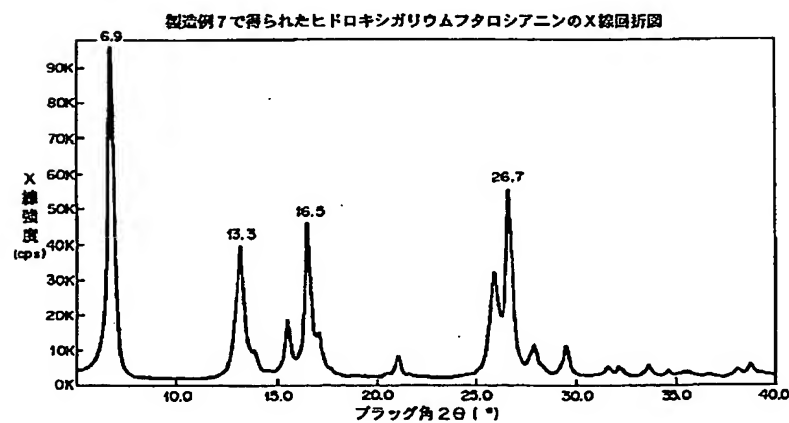
【図7】



【図8】



【図9】



【図12】

